

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>D01F 2/00, 11/02</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/25462</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>17. Juli 1997 (17.07.97)</b>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE96/02190</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>13. November 1996 (13.11.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 00 572.8      9. Januar 1996 (09.01.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>FRIGGE, Konrad [DE/DE]; Liefelds Grund 12, D-14478 Potsdam (DE). FINK, Hans- Peter [DE/DE]; Kiefernweg 7, D-14513 Teltow (DE). WEIGEL, Peter [DE/DE]; Seelenbinderstrasse 38, D- 14532 Kleinmachnow (DE). WALENTA, Ernst [DE/DE]; Heideweg 31, D-14482 Potsdam (DE). REMDE, Helmut [DE/DE]; Beethovenstrasse 8, D-14480 Potsdam (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>PFENNING, MEINIG &amp; PARTNER; Mozartstrasse 17, D-80336 München (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>

(54) Title: **PROCESS FOR PRODUCING CELLULOSE FIBRES AND FIBRES PRODUCED THEREBY**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEFASERN UND DIE MIT DIESEM VERFAHREN  
HERGESTELLTEN FASERN**

(57) Abstract

The invention relates to a process for producing flexible cellulose fibres by spinning solutions of the cellulose through spinnerets over an air layer in an amine oxide-containing aqueous and/or alcoholic regenerating bath followed by drying, in which the damp threads from the spinneret are taken before drying through at least one post-treatment bath containing water and water-miscible alkanols, diols, triols or mixtures thereof, and a washing bath containing water, an alkanol, a diol or a triol.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern durch Verspinnen von Lösungen der Cellulose durch Spinnköpfe über eine Luftstrecke in ein aminoxidhaltiges wässriges und/oder alkoholisches Fällbad und nachfolgender Trocknung, bei dem die spinnfeuchten Fäden vor der Trocknung durch mindestens ein Nachbehandlungsbad, enthaltend Wasser und mit Wasser mischbare Alkanole, Dirole, Triole oder deren Mischungen und mindestens ein Waschbad, enthaltend Wasser, ein Alkanol, ein Diol oder ein Triol geführt werden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Republik Moldau	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Mali	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mongolei	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mauretanien	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Malawi	VN	Vietnam
GA	Gabon				

Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern  
und die mit diesem Verfahren hergestellten Fasern

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern mit reduzierter Orientierung und reduziertem Modul sowie die mit diesem Verfahren hergestellten Fasern.
- 10 Wegen hoher Investitionskosten und insbesondere wegen der hohen Umweltbelastung besteht ein erhebliches Interesse daran, Alternativen zum Viskoseverfahren, nach dem gegenwärtig der überwiegende Teil der Cellulose regeneratfasern hergestellt wird, zu finden. Zu
- 15 den aussichtsreichsten Verfahren gehört das Verspinnen von Lösungen der Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise in N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO), nicht zuletzt deshalb, weil damit der umständliche Weg über eine Derivatisierung der Cellulose vermieden wird. Es
- 20 ist aus der DE 28 30 685 und der DD 142 898 sowie der EP 0 490 870 bekannt, daß Cellulose in einem NMMNO-

Wasser-System löslich ist und durch Spinnen in eine meist wäßrige NMMNO-Lösung zu textilen Fasern verarbeitet werden kann.

5 Obwohl das NMMNO-Verfahren bereits großtechnisch angewandt wird, und die damit erzeugten Fasern sich für einige textile Anwendungen als erfolgreich erwiesen haben, zeigen letztere eine Reihe von Unterschieden gegenüber den nach dem Viskoseverfahren hergestellten  
10 Fasern und sind daher im textilen Bereich nicht in üblicher Weise einsetzbar, sie zeigen u.a. Sprödigkeit und Fibrillierneigung im nassen Zustand. Auch können die erreichten Werte für die Bruchdehnung nicht befriedigen. Als nachteilig erweist sich auch,  
15 daß die Variationsbreite der textilphysikalischen Kennwerte bei Änderung der Herstellungsbedingungen gering ist.

Für die nach dem NMMNO-Verfahren erzeugten Fasern  
20 sind im Vergleich zu Viskosefasern hohe Festigkeiten und Moduli kennzeichnend. So liegen die Reißfestigkeiten im allgemeinen in einem ungefähren Bereich von ca. 20 bis 50 cN/tex und die Anfangsmoduli in einem Bereich über ca. 1500 cN/tex. Das bedeutet, daß die  
25 Festigkeiten erfreulich hoch, oft sogar höher als erforderlich sind. Andererseits wird jedoch der hohe Modul in der Regel durch eine hohe Orientierung der Fasern verursacht, und die hohe Orientierung ist maßgeblich verantwortlich für eine starke Neigung der  
30 Fasern zum Fibrillieren. Diese hohe Fibrillierneigung wirkt sich jedoch für viele Anwendungen der Fasern im textilen Bereich ungünstig aus.

Eine Möglichkeit, den Modul in begrenztem Maße her-  
35 abzusetzen und damit die Neigung der Fasern zum

Fibrillieren zu verringern, besteht darin, anstelle des meist eingesetzten Fällbades aus einer wäßrigen NMMNO-Lösung eine Lösung von NMMNO in Isopropanol bzw. Amylalkohol zu verwenden (SU 1 224 362) oder sowohl der Spinnlösung als auch dem Fällbad bestimmte hydrophile Additive hinzuzusetzen (DE 95 104 358). Die dabei eintretende geringfügige Herabsetzung der Festigkeit kann toleriert werden, da die Fasern noch immer Festigkeiten aufweisen, die denen von Viskosefasern entsprechen. Insgesamt gesehen lassen diese Verfahren jedoch immer noch Wünsche offen sowohl hinsichtlich der Splittrigkeit der Fasern als auch hinsichtlich der Möglichkeit, die textilphysikalischen Kennwerte der Fasern durch Änderung der Herstellungsbedingungen zu steuern.

Somit ist es weiterhin ein zentrales Problem, flexible Cellulosefasern mit geringer Fibrilrierneigung aus NMMNO-Lösungen bereitzustellen und den Spinnprozeß so zu beeinflussen, daß damit Fasern, die den gesamten Einsatzbereich textiler Viskosefasern abdecken, hergestellt werden können.

Ausgehend hiervon ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern mit reduzierter Sprödigkeit und Fibrilrierneigung bereitzustellen.

Die Aufgabe in Bezug auf das Verfahren zur Herstellung der Fasern wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 und in Bezug auf die Fasern selbst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 9 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern durch Verspinnen von Lösungen der Cellulose durch Spinnndüsen über eine Luftstrecke in ein aminoxidhaltiges Fällbad die spinnfeuchten Fäden vor der Trocknung durch mindestens ein Nachbehandlungsbad und mindestens ein Waschbad zu führen. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß durch diese vorstehend beschriebene Abwandlung des an und für sich bekannten Aminoxidverfahrens eine deutliche Reduzierung der Sprödigkeit und der Fibrillierneigung der mit diesem Verfahren hergestellten Fasern erreicht werden kann. Die Anfangsmoduli der Fasern zeigen hierbei sogar Werte von weniger als 1500 cN/tex und der Orientierungsgrad der amorphen Bereiche der Fasern ist im Vergleich zur herkömmlichen aus Aminoxidlösungen hergestellten Fasern deutlich herabgesetzt.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß der Grad der Orientierung, und zwar sowohl der kristallinen als auch der amorphen Bereiche, durch Zugbelastung und/oder Dehnung während des Trocknens der Fasern nochmals deutlich beeinflußt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es somit sowohl durch geeignete Wahl der Nachbehandlungsbäder und der Waschbäder und durch Veränderung der Zugbelastung bzw. der Dehnung während des Trocknens die Orientierung der amorphen und der kristallinen Bereiche gezielt einzustellen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es daher auch bei aus Aminoxidlösungen hergestellten Cellulosefasern, die Eigenschaften in relativ weiten Grenzen zu variieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird dabei so durchgeführt, daß wie an und für sich aus dem Stand der

Technik bekannt, von einem Verspinnen von Lösungen der Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise in N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO) ausgegangen wird.

5 Die besonderen Eigenschaften der nach dem Aminoxidprozeß hergestellten Fasern sind durch strukturelle Besonderheiten gekennzeichnet, wobei eine gegenüber  
10 textilen Viskosefasern kompaktere Fällungsstruktur mit erhöhter Kristallinität und Kettenorientierung sowie veränderter Kristallitform festzustellen ist. Insbesondere zeigt sich, daß mit zunehmender Orientierung der Modul und die Fibrillierneigung ansteigen. Es ist auch bekannt, daß Quellen im Wasser bei  
15 allen Fasertypen aus Regeneratcellulose (Modalfasern, Viskosefasern, Polynosic-Fasern) zur Herabsetzung von Festigkeit, Kristallinität und Orientierung führt. Dieser Effekt verstärkt sich noch - mit Ausnahme der Wirkung auf die Orientierung - beim Quellen in verdünnter Natronlauge. Dies gilt auch für aus NMMNO-  
20 Lösung gesponnene Fasern. Die genannten Strukturparameter verbleiben jedoch stets auf einem höheren Niveau als bei den anderen Fasern (J. Lenz, J. Schurz und D. Eichinger, Lenzinger Berichte 9/94, S. 19, Lenz, Schurz und Wrentschur, Colloid & Polymer  
25 Science 271, S. 460 (1993). Die gleichen Autoren konnten auch zeigen, daß nicht nur die in der Regel bei röntgenographischen Untersuchungen bestimmte Orientierung der kristallinen Bereiche von Einfluß auf die Fasereigenschaften ist, sondern daß insbesondere  
30 die Orientierung der amorphen Bereiche, die sich nach "Hermans" (in "Physics and Chemistry of Cellulose Fibres", Elsevier Publishing Company, New York, 1949) aus dem durch Doppelbrechung bestimmten Gesamtorientierungsgrad und aus Kristallorientierung und Kristallinitätsgrad, beide bestimmt mittels Röntgenun-

35

tersuchungen, berechnen läßt, ganz wesentlich die Festigkeit und den Modul der Fasern bestimmt.

Es ist daher auch für den Fachmann nicht vorhersehbar  
5 gewesen, daß die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrensmassnahmen, d.h. die Führung der spinnfeuchten Fasern durch ein Nachbehandlungs- und ein Waschbad zu einer Reduzierung der Anfangsmoduli auf weniger als 1500 cN/tex führen und daß der Orientierungsgrad der  
10 amorphen Bereiche der Fasern im Vergleich zu herkömmlichen aus Aminoxidlösung hergestellten Fasern deutlich herabgesetzt ist. Erfindungsgemäß wird mindestens ein Nachbehandlungsbad eingesetzt, das Wasser und mit Wasser mischbare Alkanole, Dirole, Triole enthält.  
15 Bevorzugt ist es hierbei, wenn diesem ersten Nachbehandlungsbad Alkali zugesetzt wird. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Mischung aus Alkanolen, bevorzugt aus Ethanol und Natronlauge erwiesen. Das Nachbehandlungsbad besteht dabei bevorzugt aus  
20 Ethanol und 1 bis 30 %, vorzugsweise 8 bis 20 % Natronlauge. Ein nachfolgendes Waschbad ist nötig, um Bestandteile des ersten Nachbehandlungsbad, die durch Trocknen der Fäden nicht entfernt werden können (z.B. Natronlauge) auszuwaschen. Überraschend zeigt  
25 sich jedoch, daß auch die Zusammensetzung dieses Waschbades die Eigenschaften der Fäden beeinflußt. Bevorzugt enthält dabei das Waschbad Wasser, ein Alkanol, ein Diol oder ein Triol oder eine Mischung davon. Besonders bevorzugt ist hierbei, wenn das  
30 Waschbad Ethanol enthält. So sind die Orientierung der amorphen Bereiche und der Modul der Fäden deutlich niedriger, wenn nach der Behandlung in einem Ethanol-/Natronlaugebad als Waschbad Ethanol anstelle von Wasser verwendet wird, während die Orientierung



der kristallinen Bereiche nach beiden Behandlungsarten praktisch gleich ist.

5 Weiterhin wurde festgestellt, daß der Grad der Orientierung, und zwar sowohl der kristallinen als auch der amorphen Bereiche, durch Zugbelastung und/oder Dehnung während des Trocknens der Fasern nochmals deutlich beeinflußt werden kann. Die Zugbelastung kann dabei zwischen 0 und 60 %, bevorzugt zwischen 0  
10 und 40 % betragen.

Die Erfindung betrifft weiterhin die mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Fasern. Die erfindungsgemäßen Fasern zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie gegenüber den herkömmlichen aus Aminoxidlösung hergestellten Fasern einen erniedrigten Orientierungsgrad des amorphen Anteils und einen erniedrigten Modul aufweisen.  
15

20

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

25

#### Beispiel 1

Eine Lösung, bestehend aus 9 % Cellulose, 79 % NMMNO und 12 % Wasser wird mittels eines Extruders durch  
30 eine 40-Loch-Düse mit einem Lochdurchmesser von 0,1 mm in ein wäßriges Fällbad gesponnen. Die ungetrockneten Fäden werden anschließend z.T. einer Nachbehandlung in einem speziellen Bad unterzogen, danach gewaschen und ohne Zugbelastung getrocknet.

35

Tabelle 1.1 Nachbehandlung der Proben

	Nachbehandlungsbad	Waschbad
Probe a	---	Wasser
Probe b	---	Ethanol
Probe c	Ethanol/NaOH	Wasser
Probe d	Ethanol/NaOH	Ethanol

Tabelle 1.2 Orientierung und mechanische Eigenschaften der Proben

	$f_a$	$f_c$	Modul [cN/tex]	Reißdeh- nung [%]
Probe a	0,653	0,925	2090	8,1
Probe b	0,502	0,935	1810	12,6
Probe c	0,347	0,945	1870	11,4
Probe d	0,230	0,927	955	11,3

$f_a$  und  $f_c$  sind die Orientierungsfaktoren für den amorphen bzw. kristallinen Anteil nach "Hermans" (in "Physics and Chemistry of Cellulose Fibres", Elsevier Publishing Company, New York, 1949). Sie betragen jeweils 1 für ideale Orientierung und 0 für ideale Anisotropie.

## Beispiel 2

5 Wie Beispiel 1, jedoch mit einer Zugbelastung beim  
Trocknen von 20 % der Naßfestigkeit.

Tabelle 2.1 Nachbehandlung der Proben

10

	Nachbehandlungsbad	Waschbad
Probe e	---	Wasser
Probe f	Ethanol/NaOH	Ethanol

15

20 Tabelle 2.2 Orientierung und mechanische  
Eigenschaften der Proben

25

	$f_a$	$f_c$	Modul [cN/tex]	Reißdeh- nung [%]
Probe e	0,707	0,944	2320	8,2
Probe f	0,331	0,936	1350	10,2

5

## Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern durch Verspinnen von Lösungen der Cellulose durch Spinndüsen über eine Luftstrecke in ein aminoxidhaltiges wäßriges und/oder alkoholisches Fällbad und nachfolgender Trocknung

15

dadurch gekennzeichnet, daß

20

die spinnfeuchten Fäden vor der Trocknung durch mindestens ein Nachbehandlungsbad, enthaltend Wasser und mit Wasser mischbare Alkanole, Diole, Triole oder deren Mischungen und mindestens ein Waschbad, enthaltend Wasser, ein Alkanol, ein Diol oder ein Triol geführt werden.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad alkalisch ist.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad aus einer Mischung von Alkanolen und Natronlauge besteht.

35

4. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungs-  
bad aus Ethanol und 1 bis 30 % Natronlauge be-  
steht.
- 5
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche  
1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Waschbad ein  
Alkanol enthält.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Waschbad Ethanol  
enthält.
- 15
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche  
1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern beim  
Trocknen einer Zugbelastung ausgesetzt werden.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Zugbelastung  
zwischen 0 und 60 % der Naßfestigkeit liegt.
- 25
9. Cellulosefasern, hergestellt nach einem Verfah-  
ren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Anfangsmoduli  
der Fasern Werte von weniger als 1500 cN/tex  
aufweisen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/DE 96/02190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D01F2/00 D01F11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LENZINGER BERICHTe, no. 9, September 1994, LENZING, AUSTRIA, pages 19-25, XP002030914 J LENZ ET AL: "Properties and structure of lyocell and viscose-type fibres in the swollen state" cited in the application ---	
A	LENZINGER BERICHTe, no. 9, September 1994, LENZING, AUSTRIA, pages 31-36, XP002030287 P WEIGEL ET AL: "Strukturbildung von Cellulosefasern aus Aminoxidlösungen" ---	
A	DE 44 20 304 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21 September 1995 ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 1997

Date of mailing of the international search report

29.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 96/02190

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 92 14871 A (COURTAULDS PLC) 3 September 1992</p> <p>-----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/02190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4420304 C	21-09-95	EP 0686712 A US 5618483 A	13-12-95 08-04-97
-----	-----	-----	-----
WO 9214871 A	03-09-92	AU 1241092 A BR 9205616 A CZ 9301582 A EP 0571460 A JP 6505060 T SK 85093 A US 5403530 A	15-09-92 02-08-94 16-02-94 01-12-93 09-06-94 12-01-94 04-04-95
-----	-----	-----	-----



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/02190

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D01F2/00 D01F11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LENZINGER BERICHTe, Nr. 9, September 1994, LENZING, AUSTRIA, Seiten 19-25, XP002030914 J LENZ ET AL: "Properties and structure of lyocell and viscose-type fibres in the swollen state" in der Anmeldung erwähnt	
A	LENZINGER BERICHTe, Nr. 9, September 1994, LENZING, AUSTRIA, Seiten 31-36, XP002030287 P WEIGEL ET AL: "Strukturbiidung von Cellulosefasern aus Aminoxidlösungen"	
A	DE 44 20 304 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21. September 1995	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- \* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Mai 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

29.05.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Tarrida Torrell, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 14871 A (COURTAULDS PLC) 3.September 1992 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/02190

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4420304 C	21-09-95	EP 0686712 A	13-12-95
		US 5618483 A	08-04-97
WO 9214871 A	03-09-92	AU 1241092 A	15-09-92
		BR 9205616 A	02-08-94
		CZ 9301582 A	16-02-94
		EP 0571460 A	01-12-93
		JP 6505060 T	09-06-94
		SK 85093 A	12-01-94
		US 5403530 A	04-04-95